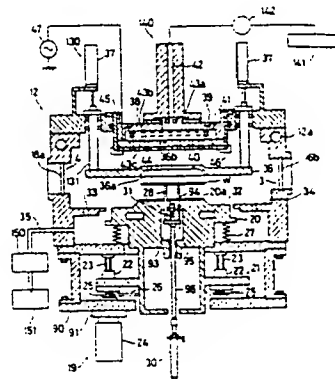


**(54) ETCHING PROCESS**

(11) 2-49424 (A) (43) 19.2.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-113331 (22) 2.5.1989 (33) JP (31) 88p.109789 (32) 2.5.1988  
 (71) TOKYO ELECTRON LTD (72) SATORU KAGATSUME(1)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. H01L21/302, C23F4/00

**PURPOSE:** To reduce dust sticking to a work which is to be etched evenly by a method wherein a lower electrode is lifted to press the work against a holding member for holding the work in a specific position.

**CONSTITUTION:** A work W is arranged between a lower electrode 20 and an upper electrode 40 opposite to each other while plasma is produced between the electrodes 20 and 40 to etch the work W. In such a process, the work W mounted on the lower electrode 20 is lifted while applying specific pressure on a holding member 36 provided between the electrodes 20 and 40 to hold the work W in a specific position by pressing the work W against the holding member 36. Then, the space between the lower electrode 20 and the upper electrode 40 is impressed with power while feeding reactive gas 141 to produce plasma for etching the work W.



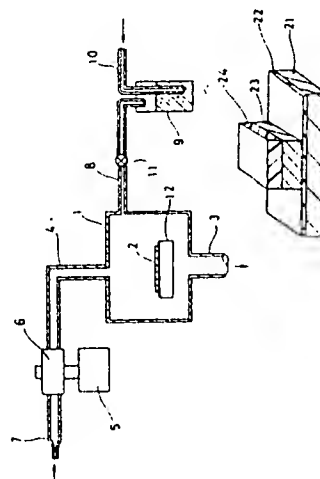
150: turbo molecular pump, 151: rotary pump

**(54) METHOD AND APPARATUS FOR REMOVING ORGANIC COMPOUND FILM**

(11) 2-49425 (A) (43) 19.2.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-211844 (22) 26.8.1988 (33) JP (31) 87p.213082 (32) 28.8.1987(1)  
 (71) TOSHIBA CORP (72) NOBUO HAYASAKA(3)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. H01L21/302, H01L21/027

**PURPOSE:** To remove an organic compound film rapidly and without fail by a method wherein an active specie containing halogen element as well as a gas containing steam or hydrogen element are led into a reaction chamber containing a processed body whereon the organic compound film is formed.

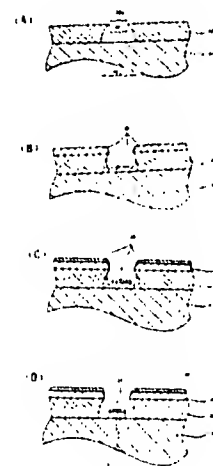
**CONSTITUTION:** A gate electrode 23 is formed by RIE (reactive ion etching) process of a polycrystalline silicon film, etc., formed on a semiconductor substrate 21 through the intermediary of a gate insulating film 22 using a photoresist 24 to be an organic compound film as a mask. This body 2 to be processed contained in a reactive chamber 1 is fed with  $\text{NF}_3$  gas from the first pipe 4 while the gas is excited in a discharge tube 6 to lead fluorine F radical produced by the excitation to the chamber 1. Finally, the reaction chamber 1 is fed with hydrogen gas bubbled in a vessel 9 through the second pipe 8.

**(54) PATTERN FORMATION**

(11) 2-49426 (A) (43) 19.2.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-200358 (22) 11.8.1988  
 (71) OKI ELECTRIC IND CO LTD (72) YOSHIKI SANO  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. H01L21/302, H01L21/306

**PURPOSE:** To make a pattern forming material thinner by a thin film formation process subject to less directivity by a method wherein, after etching away the first coated film using the second coated film as a mask, a resist pattern is removed by melting process to be lifted off.

**CONSTITUTION:** Even when the sidewall of an opening 33a of a resist pattern 33 is coated with the first coated film 35, the part protruded from the first coated film 35 is etched away in the etching process using the second coated film 37 as a mask. At this time, the thickness of the part of the first film 35 coated on the sidewall of the resist opening part is thinner than that of the part coated on the bottom so that the first coated film 35 coated on the sidewall of resist may be sufficiently removed before the first coated film 35 on the bottom part is removed. Consequently, a resist part sufficiently allowing resist solvent penetration can be etched away before the base material 31 is exposed.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-49425

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 L 21/302  
21/027

識別記号

H

庁内整理番号

8223-5F

⑬ 公開 平成2年(1990)2月19日

7376-5F

H 01 L 21/30

3 6 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 22 (全15頁)

⑭ 発明の名称 有機化合物膜の除去方法及び除去装置

⑰ 特 願 昭63-211844

⑱ 出 願 昭63(1988)8月26日

優先権主張 ⑲ 昭62(1987)8月28日 ⑳ 日本(JP) ㉑ 特願 昭62-213082

⑳ 発 明 者 早 坂 伸 夫 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

㉑ 発 明 者 有 門 経 敏 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

㉒ 発 明 者 堀 岡 啓 治 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

㉓ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉔ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

有機化合物膜の除去方法  
及び除去装置

2. 特許請求の範囲

(1) 有機化合物膜が表面に形成された被処理体を収納する反応容器内に、ハロゲン元素を含む活性種と、水蒸気体或いは少なくとも水素元素を含むガスとを導入することにより、前記有機化合物膜を除去することを特徴とする有機化合物膜の除去方法。

(2) 有機化合物膜をマスクとして選択エッチングされ、エッチング側壁に側壁保護膜が残存している被処理基体を収納した反応容器内に、ハロゲン元素を含む活性種と、水蒸気体或いは少なくとも水素元素を含むガスとを導入することにより、前記有機化合物膜と共に前記側壁保護膜を除去することを特徴とする有機化合物膜の除去方法。

(3) 前記ハロゲン元素を含む活性種は、前記反応容器とは別の領域で励起されて、前記反応容器内

に供給されることを特徴とする請求項1又は2記載の有機化合物膜の除去方法。

(4) 前記ハロゲン元素を含む活性種は、前記反応容器内で水蒸気体或いは少なくとも水素元素を含むガスと同時に、熱、荷電粒子ビーム、光及び放電のいずれかの方法により励起されることを特徴とする請求項1又は2記載の有機化合物膜の除去方法。

(5) 前記ハロゲン元素を含む活性種が、フッ素原子であって、その原料ガスはSF<sub>6</sub>、NF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>を始めとするフロン系ガス、或いはこれらに酸素を添加した混合ガス、又はBF<sub>3</sub>、PF<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、XeF<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>からなるガス群のいずれかからなるガス、であることを特徴とする請求項1又は2記載の有機化合物膜の除去方法。

(6) 前記水蒸気体或いは少なくとも水素元素を含むガスを反応容器内に導入する際、キャリアガスを添加することを特徴とする請求項1又は2記載の有機化合物膜の除去方法。

(7) 前記キャリアガスとして、水素ガス又は酸素

ガスを用いることを特徴とする請求項6記載の有機化合物膜の除去方法。

(8) 前記キャリアガスを、 $H_2O$ 又はアルコールの溶液中でバブリングさせて、前記反応容器内に導入することを特徴とする請求項6記載の有機化合物膜の除去方法。

(9) 前記ハロゲン元素を含む活性種と、前記水蒸気体或いは水素元素を含むガスの少なくとも1つとを、口径の小さな吹き出し口から噴射させ前記反応容器内に導入することを特徴とする請求項1又は2記載の有機化合物膜の除去方法。

(10) 前記有機化合物膜は、半導体製造等に用いるフォトリソグロウであることを特徴とする請求項1又は2記載の有機化合物膜の除去方法。

(11) 前記有機化合物膜は、イオン衝撃を受けたフォトリソグロウであることを特徴とする請求項1又は2記載の有機化合物膜の除去方法。

(12) 前記被処理基体は、基板上の多結晶シリコン膜、窒化シリコン膜、酸化シリコン膜、又はモリブデン膜、タングステン膜、アルミニウム膜或いはこれらのシリサイド膜を選択エッチングしたものである請求項1又は2記載の有機化合物膜の除去方法。

(13) 有機化合物膜が表面に形成された被処理体を収納する反応容器と、この反応容器内にハロゲン元素を含む活性種を供給する手段と、前記反応容器内に水蒸気体或いは少なくとも水素元素を含むガスを供給する手段と、前記反応容器内を排気する手段とを具備してなることを特徴とする有機化合物膜の除去装置。

(14) 前記反応容器内に、放電を生起せしめる手段を有したことを特徴とする請求項13記載の有機化合物膜の除去装置。

(15) 前記水蒸気体或いは少なくとも水素元素を含むガスを供給する手段は、 $H_2O$ 又はアルコール等の水溶液を有するベッセルの前記水溶液中或いは溶液上に $Ar$ 、 $He$ 等のキャリアガスを供給する手段と、前記ベッセル内の雰囲気ガスを前記反応容器内に供給する手段とからなることを特徴とする請求項13記載の有機化合物膜の除去装置。

(16) 前記ベッセル中の水溶液の温度を制御する温度制御手段が設けられていることを特徴とする請求項15記載の有機化合物膜の除去装置。

(17) 前記反応容器とは別の領域で放電、光、電子ビーム又は熱等により、ハロゲン元素を含むガスを励起し、この励起した活性種を前記反応容器内に供給する手段を備えたことを特徴とする請求項13記載の有機化合物膜の除去装置。

(18) 前記反応容器内にハロゲン元素を含む活性種を供給する手段と、水蒸気体或いは水素元素を含むガスを供給する手段との少なくとも一方が、前記被処理体に対して相対的に移動せしめる手段を具備したことを特徴とする請求項13記載の有機化合物膜の除去装置。

(19) 前記反応容器内全体にハロゲン元素を含む活性種を供給する手段と、水蒸気体或いは水素元素を含むガスを供給する手段との一方のガス供給手段が前記反応容器内全体にガスを供給するものであり、他方のガス供給手段が前記被処理体の所定領域にガスを噴射せしめるノズルを有したことを

特徴とする請求項13記載の有機化合物膜の除去装置。

(20) 前記反応容器内にハロゲン元素を含む活性種と水蒸気体或いは水素元素を含むガスを供給する手段は、第1の管と、この第1の管のガスを供給する開口部の径よりも大なる開口部径を有する第2の管とからなる2重管であり、前記2重管の第1の管と第2の管からそれぞれ種類の異なるガス或いは水蒸気体を供給せしめるようにしたことを特徴とする請求項13記載の有機化合物膜の除去装置。

(21) 前記第1及び第2の管の開口部は、同心円上で円形状或いは点対称形状であり、前記第2の管から水蒸気体或いは水素元素を含むガスを被処理体に供給せしめることを特徴とする請求項20記載の有機化合物膜の除去装置。

(22) 前記2重管は、複数個以上設けられたことを特徴とする請求項20記載の有機化合物膜の除去装置。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の目的〕

## (産業上の利用分野)

本発明は、半導体素子製造プロセス、又はその他の分野の表面処理或いはフォトレジスト等の有機化合物膜の除去方法及びそれに適用される装置に関する。

## (従来の技術)

半導体素子等の製造プロセスにおける微細加工技術、又はその他の分野の加工技術(例えば、プリント基板加工、コンパクトディスク、レーザーディスクの加工プロセス)等において、感光性フォトレジスト等の有機化合物膜の有機レジストを用いたフォトエッチングプロセス(Photo Etching Process; PEP) (後述する)は重要、且つ必須のプロセスである。この有機レジストは、これをマスクとして下地の処理(エッチング、イオン打ち込み等々)が終わった段階で取り除く。その除去方法としては $H_2SO_4$ と $H_2O_2$ の混合溶液、或いはこれに $H_2O$ を加えた溶液等に代表される

溶液中で除去する方法、又はこれらの溶液を用いず酸素( $O_2$ )ガスの放電中でドライアッシングする方法が、現在主に用いられている。

ところが、前者の溶液を用いたプロセスでは、溶液の管理、作業の安全性等の点が問題である。特に、液体を用いたプロセスを嫌う半導体素子の製造プロセス等には不向きである。また、半導体素子製造プロセス等で用いられる電極材料のアルミニウム(Al)金属等のバクーニングに有機化合物膜のフォトレジストを用いた場合、 $H_2SO_4$ と $H_2O_2$ の混合溶液中では、前記金属が腐蝕されてしまうなど用途が限られてしまうという問題がある。

このような問題を解決する方法として、後者の酸素( $O_2$ )プラズマにより、有機化合物膜を除去するドライアッシング(灰化)方法がある。この方法は、バレル型又は平行平板型等の放電を発生せしめる反応容器中に有機化合物膜の形成された試料を配置し、酸素( $O_2$ )ガスを放電させ、前記有機化合物膜を剥離する方法である。この方

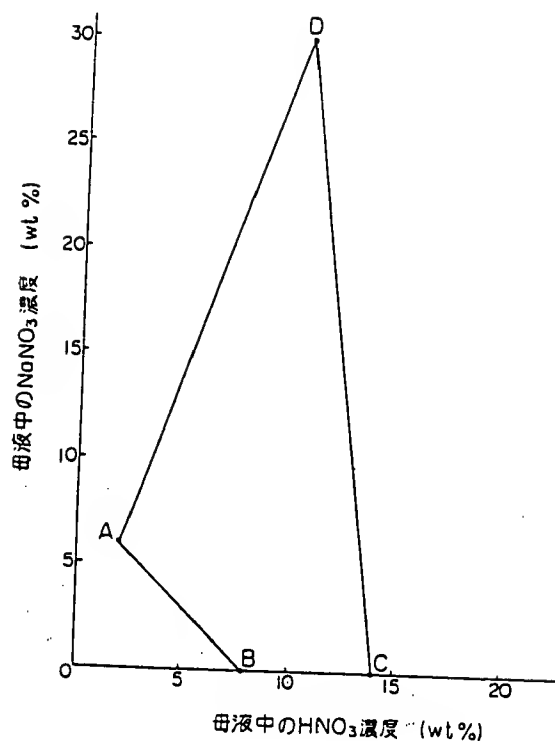
法によれば、前述の溶液を用いる方法に比べ、簡単で且つ下地材料が金属等でもよく下地の材料を制限する必要がない。

しかしながらこのドライアッシング方法は、実用的な所定の除去速度を得るために必要な放電中に試料を配置することから、前記試料の表面にダメージ或いはレジストの残渣を生じる。 $O_2$ プラズマによるフォトエッチングプロセスの具体的な例を第12図の概略図を用いて説明する。第12図は、例えばシリコン等の基板にMOS型デバイスのゲート電極を形成する工程を示した断面斜視図である。

まず、第12図(a)に示すように、表面にゲート酸化膜121の形成された半導体基板120上にゲート電極となる増添加多結晶シリコン膜122を形成した後、有機化合物膜であるレジスト膜123を全面に塗布する。その後、第12図(b)に示すように、多結晶シリコン膜122の所望の部分上にレジスト膜123aが残るようにパターン露光を行い現像する。

次いで、第12図(c)に示すように前記レジスト膜123aをマスクとして、反応性イオンエッチング(RIE)法等によりゲート電極122aを残して、その他の多結晶シリコン膜122を除去する。その後、前述した酸素プラズマを使用してレジスト膜123aを除去するが、この際、第12図(d)に示す如く、ゲート電極122aの表面或いはゲート酸化膜121に残渣124が残る。さらに、プラズマ中の荷電粒子等の入射により、ゲート酸化膜121又はその下地に照射損傷が誘起される。

このような工程を経てMOS型デバイスを形成しても、その後のプロセスで残渣が悪影響を及ぼしたり、酸化膜の絶縁耐圧が低下する等、半導体素子の特性への悪影響が生じるという問題がある。このような試料表面への残渣、又はダメージの問題は、バレル型と平行平板型いずれのアッシング装置を用いた場合にも起こり、後者の場合、放電中の荷電粒子の試料表面への入射が多く、ダメージの発生は前者より顕著である。また、酸素プラズマドライアッシングによるフォトエッチングブ



プロセスでは、第12図の説明において述べたように、試料を反応性イオンエッチング(RIE)法でエッチングする場合のように放電に晒された有機レジストか、イオン打ち込みのマスクとして用いイオン衝撃に晒された有機レジストを除去する場合、これらのプロセス工程を経ない場合に比較して、除去し難く残渣が残しやすいという問題がある。このように後のプロセスで問題とならないように有機化合物膜の残渣を完全に除去するためには、約1時間以上の長時間酸素(O<sub>2</sub>)アッシングを行わねばならず、このように長時間のアッシングを行った場合、今度は、試料へのダメージが増加してしまうという問題が生じる。また、有機化合物膜を除去するための処理に時間がかかるのは製造プロセスとしては不利である。従って、高速に有機化合物膜で除去するために試料の温度を100℃以上に上昇させる方法等も行われるが、そのために処理装置が大型化或いは複雑化するという問題がある。

一方、反応性イオンエッチングを用いた微細加

工では、基板表面からスパッタされたエッチング生成物等がパターンやエッチングマスクであるレジストの側壁等に付着して、薄膜を形成する。第13図(a)は、この様子を模式的に示した図である。シリコン基板130上に酸化シリコン膜131が熱酸化により形成され、その上にアルミニウム膜132をスパッタリング法によって堆積し、レジスト133をマスクとしてエッチングしている途中を模式的に示している。イオン135は、基板130に対して垂直に入射し、被エッチング面を衝撃するこのとき、蒸気圧の低いエッチング生成物136がイオンによってスパッタリングされて飛んでいくが、そのうちの一部は、側壁に再付着し、側壁保護膜134が形成される。この側壁保護膜134は、ラジカルな被エッチング薄膜へのアタックを防止し、垂直なパターンを形成する上では重要である。しかし、エッチングが終了し、レジスト灰化後も容易に除去されず、第13図(b)に示すようにあたかも耳のようにパターンの両側面上に残留しゴミの原因になる等の問題があった。

上述した側壁保護膜の形成は、被エッチング物が何であっても生じる。エッチング物が多結晶Siの場合はSiの薄膜が形成され、被エッチング物がAlである場合にはAlの薄膜が形成される。フッ酸系の薬品を用いることにより、このような側壁保護膜を除去することは可能であるが、多結晶Siの場合は下地のゲート酸化膜が同時にエッチングされてしまう。一方、Alの場合は、フッ酸に浸した場合には、Alとその下の絶縁材料である酸化シリコン膜もエッチングされてしまうという難点があった。そのため、このような側壁保護膜のエッチング技術のドライ化が必要とされている。

(発明が解決しようとする課題)

このように従来、有機化合物膜の除去に溶液を用いる方法では、溶液管理が難しく、安全性の確保も困難であり、また下地の材料が限定されるという問題がある。ドライO<sub>2</sub>アッシングによる方法では、試料へのダメージが発生し、あるプロセスを経たものは残渣等が生じて除去し難く、そ

の場合、処理時間が長くなってしまふ等の問題があった。また、エッチング後に側壁保護膜を除去する際に、パターニングされた膜或いは下地材料がエッチングされてしまうという問題があった。

本発明の目的は、上述した従来の有機化合物膜の除去方法の欠点を解決し、試料へのダメージを発生させることなく高速且つ確実に有機化合物膜を除去することのできる有機化合物膜の除去方法及び除去装置を提供することにある。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明は、フッ素等のハロゲン元素を含むガスを励起することにより生じる前記ハロゲン元素等のラジカルと、水蒸気体或いは例えば水素ガスや水素元素を含む化合物等の少なくとも水素元素を含むガスを有機化合物膜の形成された被処理体に供給することを特徴とする有機化合物膜の除去方法とそれに適用される装置を提供する。

即ち本発明は、選択エッチングのマスクとして用いられるレジスト等の有機化合物膜を除去する

有機化合物膜の除去方法において、有機化合物膜が表面に形成された被処理体を収納する反応容器内に、ハロゲン元素を含む活性種と、水蒸気体或いは少なくとも水素元素を含むガスとを導入することにより、前記有機化合物膜を除去するようにした方法である。

さらに本発明は、上記有機化合物膜の除去方法において、有機化合物膜をマスクとして選択エッチングされ、エッチング側壁に側壁保護膜が残存している被処理基体を収納した反応容器内に、ハロゲン元素を含む活性種と、水蒸気体或いは少なくとも水素元素を含むガスとを導入することにより、前記有機化合物膜と共に前記側壁保護膜を除去するようにした方法である。

また本発明は、上記方法を実施するための有機化合物膜の除去装置において、有機化合物膜が表面に形成された被処理体を収納する反応容器と、この反応容器内にハロゲン元素を含む活性種を供給する手段と、前記反応容器内に水蒸気体或いは少なくとも水素元素を含むガスを供給する手段と、

前記反応容器内を排気する手段とを具備してなるものである。

#### (作用)

フッ素等のハロゲン元素を含むガスを励起することにより生じる前記ハロゲン元素等のラジカルは、反応性が強く、そのみでも被処理体の有機化合物膜と反応し有機化合物膜を除去することができる。しかし、半導体プロセス等におけるように、下地材料が例えば、シリコン(Si)や酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)の場合、フッ素のハロゲン元素のラジカルのみを供給すると、下地のSiやSiO<sub>2</sub>がエッチングされるため、プロセスとして用いることができない。また、前記有機化合物膜の除去速度も1000 Å/min程度以下であり、あまり速くない。そこで、本発明のようにフッ素等のハロゲン元素に水蒸気体と水素ガス或いは水素元素を含む化合物ガスとを同時に供給すると、ハロゲン元素のラジカルのみを供給した場合にエッチングされたSiやSiO<sub>2</sub>のエッチング速度は略0となり、有機化合物膜のエッチング速度は

5000 Å/min以上と極めて速くなる。これは、フッ素等のハロゲン元素のラジカルと反応して生成される水素(H)ラジカル、OHラジカル、或いはHFラジカル等が、有機化合物膜と容易に反応し、その他のSi、SiO<sub>2</sub>等の無機材料とは殆ど反応しないためである。従って、下地のSi、SiO<sub>2</sub>等の無機材料とのエッチングの選択比の極めて高い有機化合物膜の除去が可能となる。

次に、図面を用いて本発明による有機化合物膜の除去方法の作用を詳しく説明する。

第1図は、被処理体へのH<sub>2</sub>Oの供給量を変化させた時の、前記処理体上の有機化合物膜のフォトリソとn<sup>+</sup>多結晶シリコンのそれぞれのエッチング速度を示す特性図である。ここでは、NF<sub>3</sub>ガスから生成されるF(フッ素)ラジカルと水蒸気体(H<sub>2</sub>O)を被処理体へ供給するようにした。反応容器内へのNF<sub>3</sub>ガスのガス圧は0.1 Torrである。

この特性図からわかるように、H<sub>2</sub>Oの添加により多結晶シリコンのエッチング速度は減少する

のに対し、逆にフォトリソのエッチング速度は急激に増加することがわかる。H<sub>2</sub>O添加量が0.1 Torr以上となるとn<sup>+</sup>多結晶シリコンのエッチング速度は0 [Å/min]となるので、理想的なレジスト剥離特性が得られる。また、ここでは、H<sub>2</sub>Oを導入した場合を例にとったが、水素元素を含むガスを導入した場合も、同様の効果があることが判った。このようにH<sub>2</sub>O等の導入とハロゲン元素を含む活性種の作用による有機化合物膜の除去速度は、前記H<sub>2</sub>O或いは水素元素を含むガスの添加量と関係があり、その添加量は第1図に示した如く、下地材料との選択比のとれる量を選択すればよい。

また、下地がアルミニウムの場合には、フッ素等のハロゲン元素の活性種ではエッチングされないため問題はない。また、フッ素等のハロゲン元素のラジカルは極めて長寿命であり、被処理体を収容する容器と別の所で生成したものを容易に被処理体の収容された容器内まで輸送することができ、水蒸気体、水素ガス或いは水素元素を含む化

化合物ガスは、励起する必要はなく、被処理体の収容された容器内に生ガスの状態で導入できる。従って、被処理体をガスを励起する領域から分離する構成をとることができ、酸素プラズマアッシング等のように、プロセス中で試料（被処理体）にダメージを発生させることがない。さらに、フッ素等のハロゲン元素のラジカルが長寿命であることにより、被処理体が大口径ウェーハや複数枚のウェーハである場合でもウェーハ内、ウェーハ間での有機物膜の除去の均一性を良くするためにガスの供給方法を例えば、複数の吹き出しノズルを用いて供給することもできる。さらにまた、有機化合物膜の除去速度を極めて速くすることができることから、半導体プロセス等においては、1枚づつウェーハを処理する1ウェーハエッチャー等小型の装置においても適用して良く、またウェーハ内での均一性をとりやすい構造の装置において用いることができるメリットがある。

また、フッ素等のハロゲン元素のラジカルと、水蒸気体或いは水素元素を含むガスとが共存して

いる場合に有機化合物膜の除去速度が極めて速くなることから、少なくとも前記ラジカルとガスのいずれかを細いノズル状から噴き出させるようにして、局部的に被処理体の有機物膜を除去することもできる。また、本発明は前述したハロゲン元素を含むガスの励起部と反応容器とが分離した形の装置のみでなく、平行平板形の装置において用いることができるのは明らかであり、この場合放電中に高速の荷電粒子の入射を防ぐために、アノードカップル型、又は3電極型の装置を用いる等して被処理体へのダメージの発生を抑制すれば、プロセスとしては十分実用的に用いることができる。また、反応性イオンエッチング（RIE）等のプロセスを経た被処理体についても高速且つ残渣なく有機化合物膜を除去できることが確認された。更に、本発明による有機化合物膜の除去方法は、半導体プロセスにおけるアルミニウム或いは多結晶シリコン等の電極材料をエッチングするためのフォトリソスト膜の除去だけでなく、他に通常のO<sub>2</sub>アッシングでは残渣を生じるか、残渣をなく

すために1時間以上も処理を行わなければならない等の有機物膜の形成された被処理体の処理についてもより高速に、残渣なくエッチングできるものである。また、有機化合物膜の除去は、フォトリソストの除去のみではなく有機物膜による表面の汚れの除去等にも用いられることは言うまでもなく、例えば、ドライ洗浄方法として用いることができる。

また、レジストマスクによるアルミニウム（Al）のエッチング後においては、レジストが取れ難くなるほか異方性エッチングを行うために側壁に有機物の保護膜を形成すること等があり、その側壁保護膜の除去もO<sub>2</sub>アッシングでは除去が困難であるが、本発明によれば有効である。さらに、シリコン等のエッチングにおいてもレジスト材料が混在した反応生成物等の側壁保護膜が形成され、垂直エッチング等の形状コントロールに前記膜が用いられることがあり、これらの膜の除去にも本発明は有効である。

ここで、側壁保護膜の除去にNF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>Oと

を導入した場合を考えると、NF<sub>3</sub>の放電によって生じたFラジカルは長い寿命を持ち、放電管から離れたエッチングチャンバーまで輸送される。そこで、供給されたH<sub>2</sub>Oと反応する。この反応は、極めて速く進行し、殆どのFはHFとなり、ごく僅かしかFラジカルは存在しないようになる。この僅かに残ったFラジカルが、側壁保護膜をエッチングする。この際、多結晶Siはエッチングされないが、側壁保護膜は文字通り数百Åの厚さの微粒子の集合体であるために、例えば、金属の塊が空中で安定に存在しても、その微粉末を大気に曝すと瞬時に燃えて酸化物になるように、側壁保護膜もエッチングされると推論される。また本発明では、レジスト等の有機化合物膜と側壁保護膜との除去を同じ方法、ガスで行うことができるので、両者を同時に除去することが可能となり、工程の簡略化をはかることが可能である。

（実施例）

#### 第1の実施例

第2図に本発明方法を実施するための一実施



例装置の概略図を示す。1は反応チャンバであり、反応チャンバ1内には被処理基体2が収容されている。また、反応チャンバ1にはフッ素(F)等のハロゲン元素を含む活性種を供給するための第1のパイプ4が接続されている。前記活性種の反応チャンバ1内への供給は、前記パイプ4の他端7からフッ素等のハロゲン元素を含むガスを導入し、マイクロ波電源5と接続され、供給パイプに接続された放電管6を介して行われる。また、反応チャンバ1は、排気口3から真空排気されるようになっている。更に反応チャンバ1には、水蒸気、水素ガス、或いは水素元素を含む化合物ガスを導入する第2のパイプ8が接続されており、水蒸気を導入する場合、水(H<sub>2</sub>O)を溜めたベッセル9と断っており、このベッセル9の水の導入されたパイプ10からキャリアガスを導入し、前記水中をバブリングして、水素と水蒸気体を反応チャンバ1に送るようになっている。

なお、図中11は、水蒸気体の流量コントロール用のバルブである。また、12は被処理基体2

を装置するための試料台である。H<sub>2</sub>O等の蒸気圧の低いガスを導入する場合には、特にキャリアガスを用いて導入するのが効果的である。また、水素ガス或いは水素元素を含むガスを導入する場合には、ベッセル9を介さずに、直接ガスを導入するようにしてもよい。

次に、この装置を用いて、有機化合物膜として半導体基板上のフォトリソistを除去する本発明による第1の実施例方法について述べる。ここでは、ハロゲン元素であるF(フッ素)を含むガスとして、NF<sub>3</sub>ガスを用い、キャリアガスとしては、水素(H<sub>2</sub>)を用いる。

第3図は、第2図に示した装置の反応チャンバ1内に収容する被処理基体のエッチングプロセスを示す斜視断面図である。ここで、用いる被処理基体は第3図(a)に示すようにMOSIC製造工程において、半導体基板21上にゲート絶縁膜22を介して形成した多結晶シリコン膜等を、有機化合物膜であるフォトリソist 24をマスクとしてRIEによりエッチングして、ゲート電極

23を形成したものである。

この被処理基体を第2図に示した反応チャンバ1に収容してNF<sub>3</sub>ガスを第1のパイプ4から供給し、放電管6で前記ガスを励起し、これにより生成されるフッ素ラジカルをチャンバ1内に導入するようにする。反応チャンバ1内には、別に設けられた第2のパイプ8により、その内部に、ベッセル9内でバブリングされた水素ガスが供給される。ここで、NF<sub>3</sub>ガス及び水素ガスの流量は、それぞれ0.1 Torrで一定としたが、NF<sub>3</sub>ガスや、水素ガスの流量は、所要のエッチング速度と選択比が得られる範囲で適宜、変更することができる。

上記条件により、フォトリソistの処理を行ったところ、そのレジストの除去速度は7000 Å/minと高速であり、その処理時間は約3分間であった。その結果、第3図(b)に示す如く、ゲート電極22上に形成されたレジストの残渣は全く見られず、完全に除去されていることが確認された。また、チャンバ1内に導入するキャリアガ

スとしては、この実施例のように水素ガスを用いるのが効果があることが判ったが、水素ガス以外にもAr, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>等のキャリアガスを用いてもかまわないし、また、水蒸気と、H<sub>2</sub>の代わりに水蒸気のみかCH<sub>4</sub>, OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, OH等のアルコールか、CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等のハイドロカーボンガス等の少なくとも水素元素を含むガスを用いても、有機化合物膜の除去が残渣なく且つ高速に行うことができる。また、フッ素(F)等のハロゲン元素を含む活性種を生成するガスとしては、CDE (Chemical Dry Etching) に用いられるものと同様のものでよく、例えばNF<sub>3</sub>の他に、SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>+O<sub>2</sub>, XeF<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>等のフッ素元素を含むガスやフッ素以外のハロゲン元素を含むガスであってもよい。

#### 第2の実施例

次に、本発明による第2の実施例方法について説明する。この実施例では、多数枚の大口径ウェーハ内或いはウェーハ間でのエッチングをより

均一とするために、ハロゲン元素を含むガスの活性種と水蒸気、水素ガス、或いは水素元素を含む化合物ガス等のガスウェーハに一緒に供給するようにする方法を提供する。第4図はこの実施例に使用される多数枚のウェーハの処理を行うパッチ式の装置の例であり、その基本的な構成は第2図に示した装置と同様であるので省略する。

ここでは、第4図のように被処理基体である有機化合物膜の形成された多数枚のウェーハ30をサブセクタ31により保持し、サブセクタ31により保持されたウェーハ30にハロゲン元素を含むガスの活性種と、水素気体、水素ガス、或いは水素元素を含む化合物ガスをそれぞれ第1及び第2のノズル32、33から供給する。ノズル32、33は、それぞれ例えば、第4図のように基管32a、33aには、ウェーハ30に向けてガスの供給口32b、33bが設けられ、このガス供給口から前述した所定のガスをウェーハ30に供給するものとなっている。前記基管32a、33aは、第2図においてそれぞれ第1のパイプ

4及び第2のパイプ8と接続されるようにしてもよい。そして、前記ノズル32、33の位置関係は、第4図に示すようにガス供給口32b、33bからのガスが混合してウェーハ30に有効に供給されるように基管32a、33aから分かれる複数の管が互い違いに配置され前記ガスの供給口32b、33bが処理するウェーハ30をカバーする位置に配置されるようにするとよい。

このように本実施例では、それぞれのノズル32、33のガス供給口32b、33bから噴出するガスが混合し易くなり、これが処理するウェーハ30の全体に供給されるので、有機化合物膜の除去の均一性をより高めることができる。

### 第3の実施例

この実施例では、ウェーハの所定の有機化合物膜を均一にエッチングするために、例えば、ウェーハを移動せしめながら、エッチングする本発明による第3の実施例方法について説明する。

第5図(a)は、この実施例に適用される実施例装置の特徴的な主要部を示す概略図であり、他の

構成は、第2図に示した装置と同様である。ガスを供給するノズル41、42は第4図に示したノズルと同様であり、複数設けられたそれぞれのガス供給口41a、42aからはフッ素等のハロゲン元素を含むガスの活性種44と水蒸気、水素ガス或いは水素元素を含む化合物ガス45を噴出させるものとなっている。ここで、ノズル41、42は、別に紙面に垂直な方向に伸びており、ガス供給口は、複数個その方向に沿って配置されている。そして、この装置においては、前記2種類のガスを有効に混合するように隣り合うノズル41、42のガス供給口41a、42aがある所定の角度をもって内側を向くように設定されている。さらに、この装置においては、例えば、ウェーハ43を載置する試料台46が、モータ(図示せず)に接続されて、複数のガス供給口41a、42aに対して相対的に平行に移動し、ウェーハ43の全面に均一にガスが照射されるようにする。

これにより、局部的にフッ素の活性種と、水素

ガス等の添加ガスの濃度を高めることができ、またガス供給口41a、42aとウェーハ43が相対的に移動し、ウェーハ43の全面にガスが供給されるのでより高速なエッチングが可能となる。

また、第5図(a)の装置の変形例として同図(b)に示すように、前記した2種類のガスのうち一方がガスをチャンバー内に充填せしめ、他のガス4を供給するための管状の小さな吹き出し口を有するノズル51を有機化合物膜53が表面に形成された被処理基体52に近接して配置し、前記ガスを吹き出させることによって、有機化合物膜の局所的な部分53のエッチングも可能となる。そして、前記被処理体53又はノズル51を移動せしめるようにすれば線状にエッチングするなど所望部分のみを選択的にエッチングすることも可能である。

さらに、他の有機化合物膜の形成されたウェーハ2へのガスの供給をするための構成を第5図(c)の概略図に示すようにしてもよい。第2図と同一部分は同一符号を付した。ここでは、フッ素

のハロゲン元素を含む活性種は、第2図に示した装置と同様にマイクロ波電極5により放電部6aで生成され、石英製の第1のパイプ4aを通してウェーハ2に供給される。さらに、前記パイプ4aの外部を囲むようにして水蒸気体或いはH元素を含むガスを供給するための前記第1のパイプ4aより開口面積の大なる石英製のパイプ6bが設けられている。即ち、前記パイプ4aと6bは2重の構造となっており、それぞれのガスはウェーハ2に向けられたガス供給口67から供給される。65はマイクロ波キャビティである。

ここで、前記2重の構造パイプ4aと6bの開口部の断面形状を第6図(a)(b)に示す。図に示すように、前記パイプ4a、6bの断面は、同心円上に円形状、或いは点対称形状であるのが、水蒸気体或いはガスを均一に被処理体に供給できるので有利である。

この実施例のようにハロゲン元素を含む活性種のガスを内側のパイプ4aから、水蒸気体或いは水素元素を含むガスを外側のパイプ6bから被処

理体に供給するようにすれば、前記ハロゲン元素を含むガスが反応容器内壁に付着する等、被処理体以外の不所要の領域に作用し難くなり、逆に前記被処理体表面の有機化合物膜の所要の領域に選択性よく供給できるので、前記有機化合物膜を除去する効率を向上せしめることができ、有利である。さらに、流量や流速を適当に選択することにより、水蒸気体等の水素元素を含むガスを内側のパイプから、ハロゲン元素を含むガスを外側のパイプから被処理体に供給するように構成しても勿論よい。

また、2重にパイプを有する構造のガス供給手段として、前記2重のパイプが被処理体に対して複数以上設けられたものを第7図(a)(b)の該略図を用いて詳細に説明する。第7図(a)はその平面図、第7図(b)は同図(a)の線A-Aで切断した断面図である。同図において、被処理体へハロゲン元素を含むガス、水蒸気体或いは水素元素を含むガスを供給する手段70は石英製であり、前記ガスを供給する手段70には、被処理体表面にガ

スを均一に供給せしめるように複数以上の2重のパイプ71が設けられ、前記2重のパイプ71内の内側パイプ71aからはハロゲン元素を含むガス、71bからは水蒸気体がそれぞれ供給されるものとなっている。

ここで、例えば、前記ハロゲン元素を含むガスとして、フッ素原子を活性種として解離し得るCF<sub>4</sub>等のハロゲンガスをを用いて、有機化合物膜であるレジストが表面に形成されたラインチウエーハに対してこの実施例を適用したところ、前記ウェーハ面内で7000Å/min以上のエッチング速度で、表面のレジストを残渣なく除去することが可能であった。この実施例によれば、大口径のウェーハ等の面積の大きな被処理体に対しても、前記被処理体表面の有機化合物膜を残渣なく均一にエッチングで除去することが可能である。

#### 第4の実施例

ここでは本発明による第4の実施例を平行平板型の電極を有するドライエッチング装置を用いた実施例により説明する。第8図にその装置の概

略図を示す。図中、第2図と同様の部分は同一の符号を付して示し、詳細な説明は省略する。

81、83は放電を生じるさせるための電極、82は電源である。本発明によるこの実施例の場合、高速なエッチングが可能であるので、ダメージを発生させないようにするために放電は弱くて良い。そのために例えば、有機化合物膜を有する試料2をアノード電極83側に設置する。或いは、放電の電力を小さくするなどである。或いは、図に示したように試料2を覆うアルミニウム、ニッケル、プラチナ等の金属で形成されたメッシュ84により、放電中の試料へのダメージをより完全に抑制するようにしてもよい。85は、フッ素等のハロゲン元素を含む活性種を反応容器1に導入するためのパイプである。このような構成であっても先の実施例と同様の効果が得られる。

#### 第5の実施例

次に、本発明の第5の実施例について説明する。この実施例は、有機化合物膜の除去と共に側壁保護膜を除去する方法である。

第9図は、本実施例に用いた装置の概略図であり、第2図と同一部分には同一符号を付している。真空容器1の中に試料台12が設置されており、反応性イオンエッチングの終了したウェーハ2がこの上に設置される。この真空容器1には、排気装置として油回転ポンプ92が接続されている。この反応容器1の一面には、石英製の放電管4が接続され、放電管4には、2.45GHzのマイクロ波が電源5から導波管6を通じて印加される。反応性ガスであるNF<sub>3</sub>は、放電管6に供給される。マイクロ波放電によって生じたFラジカルは、真空容器1に導かれ、真空容器1内に直接導入されたH<sub>2</sub>Oと反応する。

第10図(a)は、本実施例において使用した試料の断面を示す図である。シリコン基板100上に厚さ100Åの酸化シリコン膜101が形成され、その上に多結晶シリコン膜102を堆積し、レジスト103をマスクとして多結晶シリコン膜102を反応性イオンエッチング法でエッチングしたものである。エッチング側壁には、側壁保護膜104が残存

している。この試料を第9図に示した装置の容器内に入れ、真空に引いた後NF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>Oを導入し、マイクロ波を印加して放電させ、処理する。通常の円筒型の酸素プラズマ灰化装置を用いた場合には、第10図(b)のようにパターン両端に側壁保護膜104が残留するが、本発明を使用した場合には、第10図(c)に示すように側壁保護膜104を完全に除去することができた。

H<sub>2</sub>Oの分圧を0.1 Torrとし、NF<sub>3</sub>流量を変えた場合、NF<sub>3</sub>流量が少ない場合(10SCCM以下)には側壁保護膜は除去されないが、流量を十分多量とした場合(10SCCM以上)には側壁保護膜は除去される。本発明者等の実験によれば、H<sub>2</sub>O、NF<sub>3</sub>共に0.1 Torr近傍(±50%程度)で下地の多結晶シリコンを殆ど除去することなくレジストを速やかに除去することができるのが確認されている。本発明においては、マイクロ波放電によって生成したFラジカルがH<sub>2</sub>Oと反応して、多量のOラジカルを発生すると共に、Fラジカルが作用する点が重要である。従って、放電によってF

ラジカルを発生するガス例えば、SF<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、BF<sub>3</sub>、PF<sub>3</sub>、PF<sub>5</sub>等を使用しても同様の効果を得ることができる。また、H<sub>2</sub>Oに代ってCH<sub>3</sub>OHやC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHのようなアルコールを用いても同様のレジストを灰化すると共に側壁保護膜を除去するという効果を得ることができる。

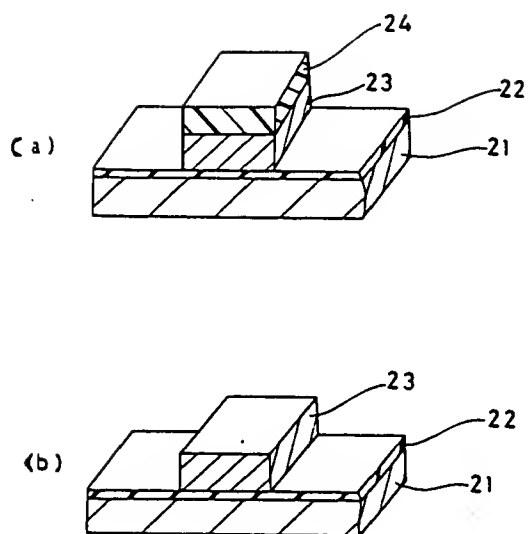
第11図は、シリコン基板110を1000℃で熱酸化し、厚さ1μmの酸化膜111を形成し、その上にレジスト112を用いてコンタクトホールパターンを形成し、その後、CF<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>を用いる反応性イオンエッチングによって酸化膜111のエッチングを行った試料の断面を示す。この基板110を半分に切断し、一方を通常の酸素プラズマ灰化装置でレジストの除去を行い、残り半分を第9図に示した反応装置内にいれ、NF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>Oを用いて処理した。その後、それぞれの試料をSEMを用いて観察したところ、酸素プラズマ灰化を行った試料では、第10図(b)に示した例と同様に、側壁に保護膜が残留していたのに対し、本発明の方法で処理した試料では、全く保護膜は観察され

ず、完全に除去されていることが確認された。

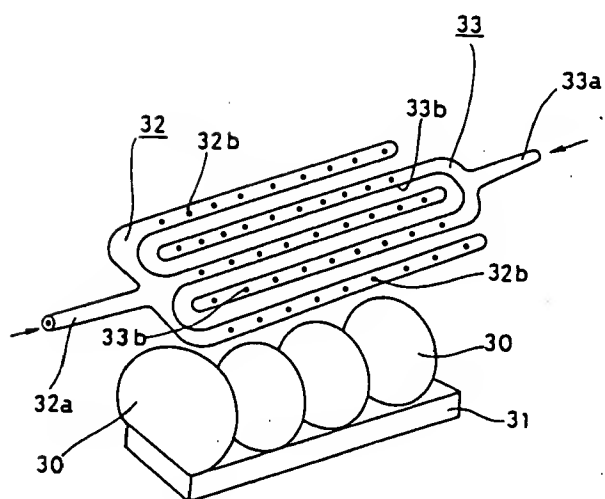
なお、本発明は、FラジカルとH<sub>2</sub>Oとの反応に基づくものであり、従ってH<sub>2</sub>Oを供給し難い場合には、キャリアーガスとしてH<sub>2</sub>やO<sub>2</sub>等を用いても同様の効果が得られる。さらに、本発明は、多結晶シリコンやシリコン酸化膜に限るものではなく、窒化シリコン膜、モリブデン、タングステン、及びこれらの金属のシリサイド等、フッ素原子でエッチングされ得る材料の側壁保護膜であれば、適用可能である。また、本発明方法及びそれに適用される装置は、上記した実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施することができる。

#### [発明の効果]

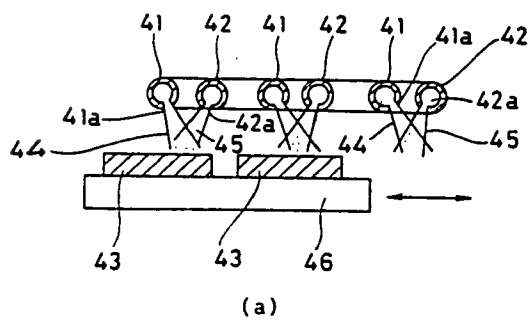
以上詳述したように本発明によれば、被処理基体にダメージを与えることがなく、且つ処理速度の速い有機化合物膜の除去を行うことができる。また、有機化合物膜と共に側壁保護膜を同時に除去することができ、その有用性は大である。



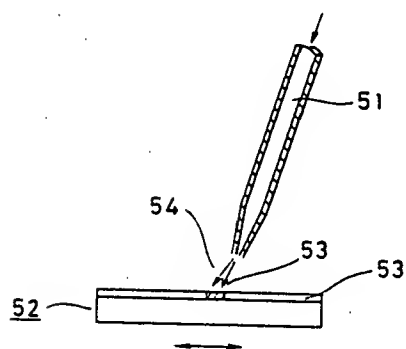
第 3 図



第 4 図



第 5 図

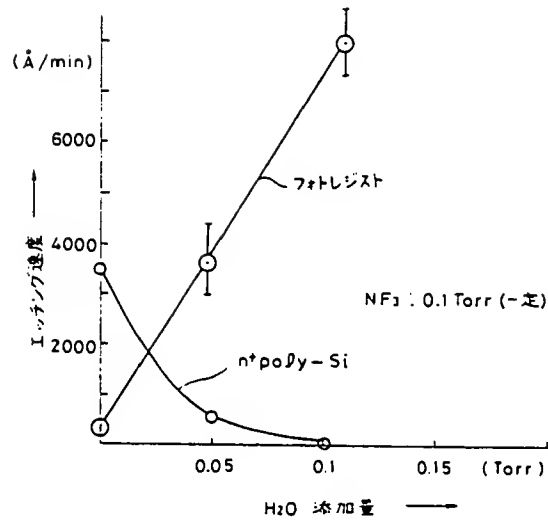


第 5 図

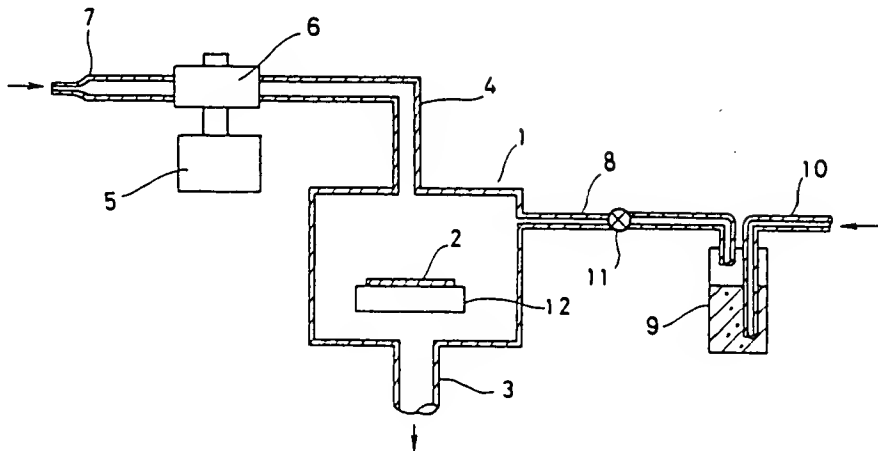
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法の作用を説明するためのものでH<sub>2</sub>O添加量に対するエッチング速度の変化を示す特性図、第2図は本発明の第1の実施例方法に使用した装置を示す概略構成図、第3図は第1の実施例方法の効果の説明するための工程図、第4図は第2の実施例方法に使用した装置を示す概略構成図、第5図乃至第7図は第3の実施例方法に使用した装置を示す概略構成図、第8図は第4の実施例方法に使用した装置を示す概略構成図、第9図は第5の実施例方法に使用した装置を示す概略構成図、第10図及び第11図は第5の実施例方法の効果の説明するための断面図、第12図及び第13図は従来例を説明するための図である。

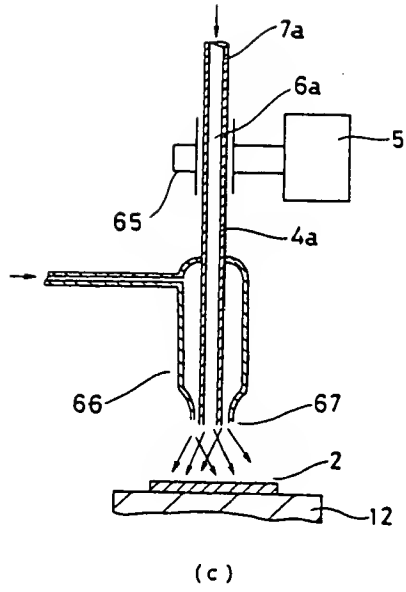
1…反応容器、2、30、43、52…被処理体、3…排気口、4…第1のパイプ、6…第2のパイプ、9…ベッセル、12、31、46…試料台、21…半導体基板、22…ゲート酸化膜、23…ゲート電極、24…レジスト、32、33、41、42…ノズル、84…メッシュ。



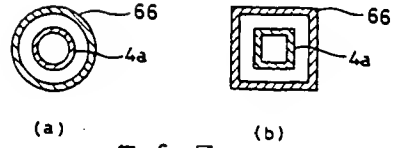
第 1 図



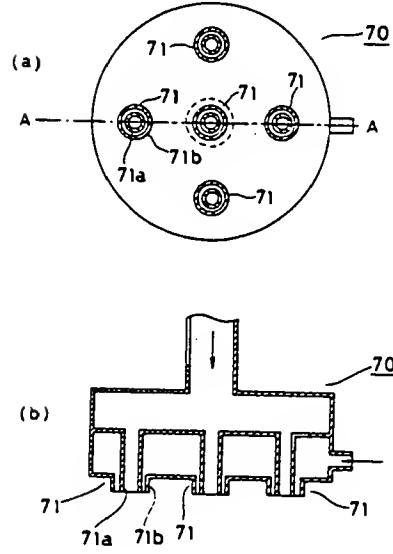
第 2 図



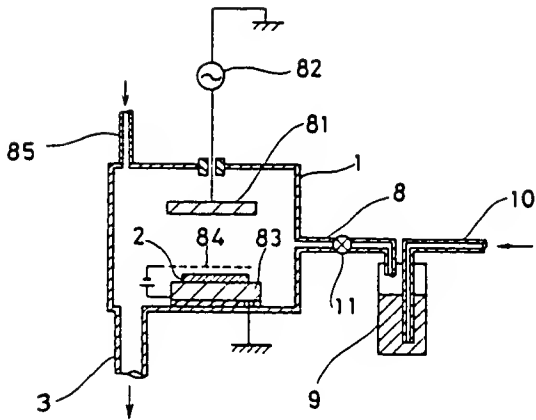
第 5 図



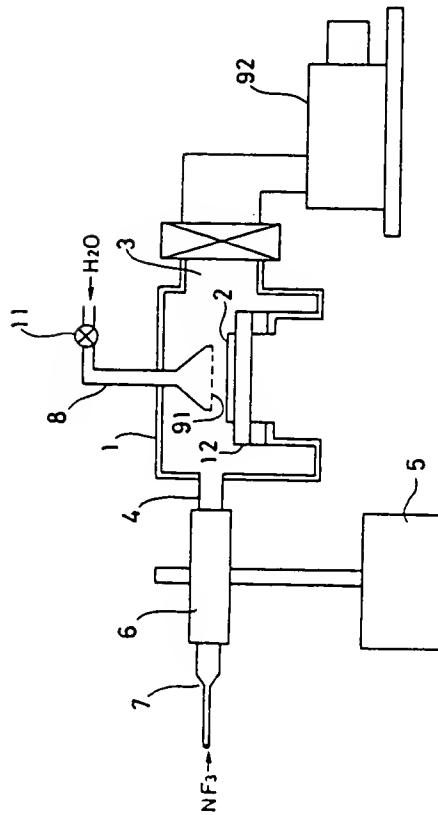
第 6 図



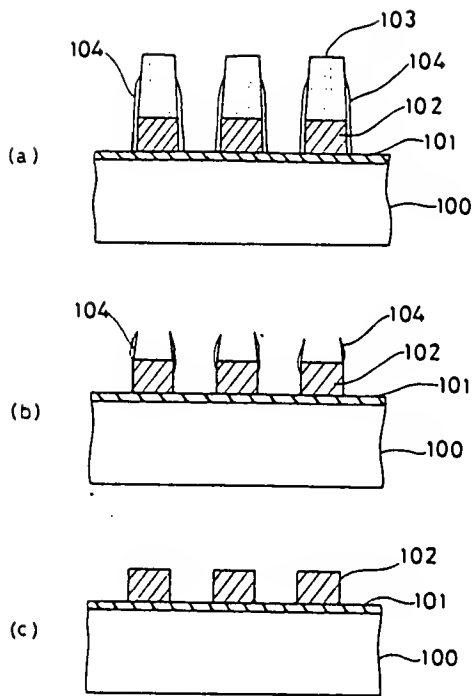
第 7 図



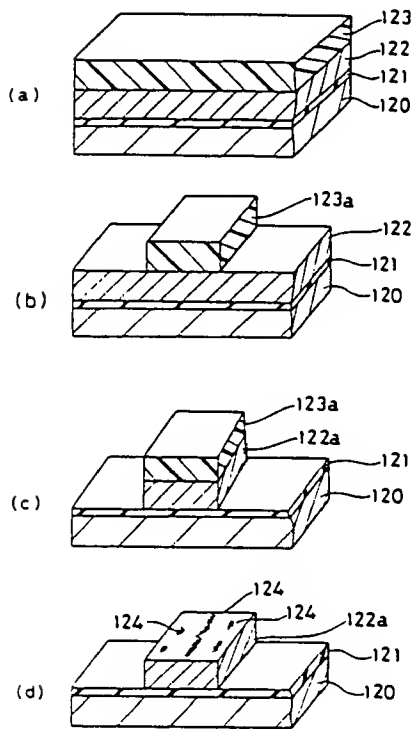
第 8 図



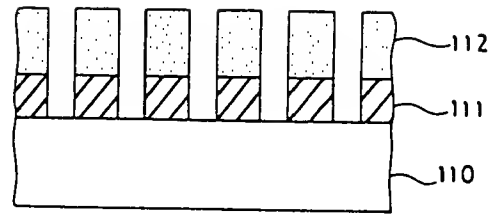
第 9 図



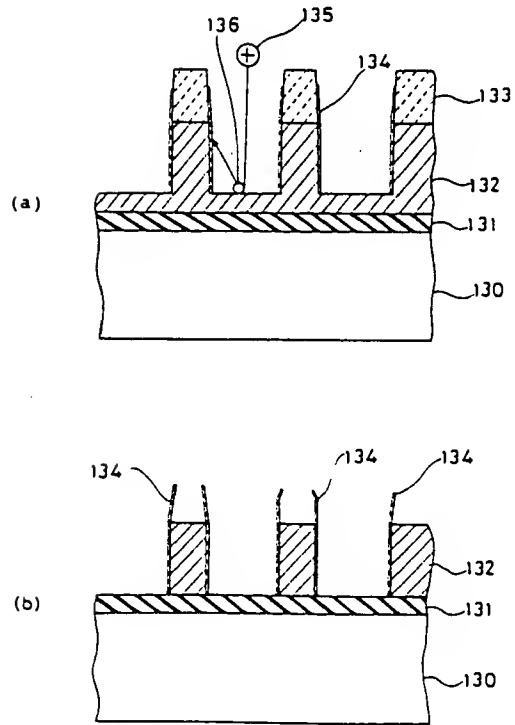
第 10 図



第 12 図



第 11 図



第 13 図



第1頁の続き

優先権主張

⑫発明者

⑫昭63(1988)5月30日⑬日本(JP)⑭特願 昭63-130385

岡野

晴雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合  
研究所内

特開平2-49425(15)